

CLIPPEDIMAGE= JP401119012A

PAT-NO: JP401119012A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01119012 A

TITLE: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

PUBN-DATE: May 11, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIMADA, HIROSHI

---

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MARCON ELECTRON CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP62276695

APPL-DATE: October 30, 1987

INT-CL (IPC): H01G009/02

US-CL-CURRENT: 29/25.03

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a uniform and sufficiently thick solid electrolytic layer as well as a stable capacitor with excellent characteristics by precoating a polymer solution containing an oxidizing agent over an anodically oxidized film, making a pyrrole vapor be in contact therewith, and forming a polypyrrole film by means of electroless polymerization.

CONSTITUTION: A polymer solution in which 2~3% of ferric chloride is mixed in an aqueous solution of polyvinyl alcohol is precoated at a thickness of 2~m over an anodically oxidized film 2. Such solution is made to be in contact with a pyrrole vapor in a hermetically sealed

container upon being dried to cause the polymer solution to be polymerized with the pyrrole solution, and as a result, a transparent polypyrrole film 3 is formed.

Further, an aluminum vapor deposited film (cathode) 4 is formed by vacuum vapor depositing aluminum on such polypyrrole film 3 to form a capacitor unit 5. A laminated solid electrolytic capacitor can be formed by laminating a plurality of such capacitor units 5, electrically connecting each of their anodes and cathodes sequentially.

---

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-119012

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

H 01 G 9/02

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

7924-5E

④ 公開 平成1年(1989)5月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑪ 特 願 昭62-276695

⑫ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑬ 発 明 者 島 田 博 山形県長井市幸町1番1号 マルコン電子株式会社内

⑭ 出 願 人 マルコン電子株式会社 山形県長井市幸町1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

## 2. 特許請求の範囲

皮膜形成性金属に陽極酸化皮膜を形成し、この皮膜上に固体電解質層を形成し、この上に導電物を付着して成る固体電解コンデンサにおいて、

陽極酸化皮膜上に酸化剤を含むポリマー溶液を予め塗布し、ここにピロール蒸気を接触することにより、無電解重合にてポリピロール膜を形成し、このポリピロール膜を前記固体電解質層としたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、陽極酸化皮膜の表面に固体電解質層を形成して成る固定電解コンデンサに関するものである。

(従来の技術)

従来、固体電解コンデンサは、アルミニウムや

タンタルなどの皮膜形成性金属に陽極酸化皮膜を形成して陽極となし、この陽極の皮膜表面に二酸化マンガンをT C N Q錯体などの固体電解質層を形成し、さらにこの電解質層の上にカーボンや銀系導電性ペーストを付着して陰極を形成して構成されている。

ここで、一般に陽極酸化皮膜上への二酸化マンガンの形成は、硝酸マンガンの熱分解により行なわれ(第1の方法)、また、陽極酸化皮膜上へのT C N Q錯体の形成は、溶融含浸或いは塗布により行なわれている。(第2の方法)

一方、真空蒸着或いはスパッタリングなどにより、陽極酸化皮膜上に直接二酸化マンガンをT C N Q錯体を形成し陰極とすることも行なわれている。(第3の方法)

さらに、最近では以上のような方法で陽極酸化皮膜上に二酸化マンガンをT C N Q錯体などの固体電解質層を形成する代りに、電解重合法などでポリピロールやポリチオフェンなどを形成してドーピングするなど、有機固体電解質層を形成する

コンデンサも提案されている。(第4の方法)

しかしながら、以上のような固体電解コンデンサ製造方法には次のような問題が存在している。

まず、第1の方法、即ち硝酸マンガンの熱分解により二酸化マンガンを形成する方法では、熱分解で生成する各種窒素酸化物が、コンデンサの誘電体である陽極酸化皮膜を化学的に破壊し、漏れ電流が増大したり、耐電圧が低下する問題がある。

また、第2の方法、即ち溶融合浸或いは塗布によりTCNQ錯体を形成する方法では、TCNQ錯体の熱安定性が低いことから特性の変動が大きい。

さらに、第3の方法、即ち真空蒸着やスパッタリングによって二酸化マンガンをTCNQ錯体を形成する方法は、陽極酸化皮膜修復性が低いため、ショート或いは絶縁不良を起こし易い。

一方、第4の方法、即ち陽極酸化皮膜上に電解重合でポリピロールなどの有機固体電解質層を形成する方法は、酸化皮膜の漏れ電流が微小すぎるため、実用上必要とする厚さのポリマーを得るこ

ろし、ピロール蒸気を接触することによりポリピロール膜を形成するため、均一で且つ充分な厚さの固体電解層を得ることができ、安定した高い特性を有するコンデンサを得られる。また、ポリピロール膜を形成する場合、反応過程において酸化皮膜を破壊するような生成物が発生しないため、漏れ電流の増大や耐電圧の低下という問題を発生することはない。さらに、粗面化電極箔に対するポリピロール膜の密着効率がいため、静電容量再現性に優れている利点もある。一方、ポリマー溶液中に酸化剤を含ませているため、ポリピロール膜の形成後に導電物をドーピングする必要がなく、工程が簡略である。

ところで、本発明で固体電解質層をポリピロールに限定しているのは、導電質高分子の中でも、空気中の酸素と反応する問題があり且つフィルム成形性に劣るポリアセチレンや、ドーブ状態よりも脱ドーブ状態の方が安定であるポリチオフェンに比べ、ポリピロールは、ドーブ状態が安定であり、機械的強度及びフィルム成形性に優れ、導電

とができない上、ポリマー形成後、四フッ化ホウ素などをドーピングして導電性を与える必要があり、製造工程が複雑化する問題もある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、以上のような従来技術の欠点を解決するために提案されたものであり、その目的は、簡易な工程で製造でき、安定した高い特性を有するような、優れた固体電解コンデンサを提供することである。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明による固体電解コンデンサは、固体電解質層としてポリピロール膜を形成するものであり、特に、陽極酸化皮膜上に酸化剤を含むポリマー溶液を予め塗布し、ここにピロール蒸気を接触することにより、無電解重合にてポリピロール膜を形成することを構成の特徴としている。

(作用)

以上のような構成を有する本発明の固体電解コンデンサによれば、まず、ポリマー溶液を予め塗

布し、ピロール蒸気を接触することによりポリピロール膜を形成するため、均一で且つ充分な厚さの固体電解層を得ることができ、安定した高い特性を有するコンデンサを得られる。また、ポリピロール膜を形成する場合、反応過程において酸化皮膜を破壊するような生成物が発生しないため、漏れ電流の増大や耐電圧の低下という問題を発生することはない。さらに、粗面化電極箔に対するポリピロール膜の密着効率がいため、静電容量再現性に優れている利点もある。一方、ポリマー溶液中に酸化剤を含ませているため、ポリピロール膜の形成後に導電物をドーピングする必要がなく、工程が簡略である。

(実施例)

以上説明したような本発明による固体電解コンデンサの一実施例を図面を参照して具体的に説明する。

\*実施例の構成\*

第1図に示すように皮膜形成性金属箔である陽極アルミニウム箔1の表面には、従来と同様一定の厚さで陽極酸化皮膜2が形成されている。

本実施例においては、この陽極酸化皮膜2の表面に、ポリビニールアルコール水溶液に2~3%の塩化第二鉄を混合して成るポリマー溶液を、スピンコータにより2μm厚に予め塗布し、このポリマー溶液が乾燥した時点で、密閉容器内にてピロール蒸気と接触させることによって、ポリマー溶液とピロール溶液とが重合し、透明なポリピロール膜3が形成されている。ここで、ポリピロール膜3を厚く形成する場合には、ポリマー溶液中の塩化第二鉄の混合濃度を高くして、ポリマー溶液の塗布厚を厚くし、ピロール蒸気との接触時間

を長くすることで達せられる。

さらに、このポリピロール膜3の上にアルミニウムを真空蒸着してアルミニウム蒸着膜(陰極)4を形成して、1体のコンデンサ単位5とする。そして、このコンデンサ単位5を複数個積層し、陽極と陰極とをそれぞれ電氣的に順次接続することで、積層形固体電解コンデンサが形成されている。

#### \*実施例の作用\*

以上のような構成を有する本実施例の作用は以下の通りである。

まず、電解重合法にてポリピロールやポリチオフェンを形成していた従来技術において漏れ電流により厚さの限界を生じていたのに対し、本実施例においては、ポリマー溶液を予め塗布し、ピロール蒸気を接触することによりポリピロール膜3を形成しているため、均一で且つ十分な厚さの固体電解質層を得ることができる。従って、安定した高い特性を有するコンデンサを得られる。

また、このように、ポリピロール膜3を形成す

また、第3図は、漏れ電流と時間との関係を示している。同図において、従来例Bの漏れ電流は、動作初期に大きく、時間の経過に従って低減するものの、 $10^4$ 時間後に至るまで、0.001を超える高い値となっている。これに対し、本実施例Aの漏れ電流は、動作初期から $10^4$ 時間後に至るまで一貫して0.001よりも低い値に維持されている。

以上のように、本実施例による固体電解コンデンサは、従来技術に比べて優れた高温安定性を有している。

さらに、本実施例は、ポリピロール膜3の陽極アルミニウム箔1への密着効率がいため、静電容量再現性に優れている利点もある。

一方、ポリマー溶液中に酸化剤である塩化第二鉄を含ませているため、電解重合の場合に必要であったポリピロール膜3の形成後における導電物のドーピングという工程が省略され、工程の簡略化が果されている。

#### \*他の実施例\*

る際には、硝酸マンガンを熱分解する方法とは異なり、反応過程において酸化皮膜を破壊するような生成物が発生することはないため、漏れ電流の増大や耐電圧の低下という問題を生ずることはない。

ここで、第2図及び第3図は本実施例Aと溶融合浸形TCNQ錯体を使用した従来例Bのコンデンサ( $16V-1\mu F$ )との特性を比較するグラフである。

まず、第2図は、 $105^{\circ}C$ における損失角の正接( $\tan \delta$ )と時間との関係を示している。同図において、従来例Bでは、動作初期において $\tan \delta$ が0.01を超え、後は時間の経過に従って上昇し、 $10^3$ 時間後においては0.02以上、 $10^4$ 時間後においては0.03以上にまで上昇している。これに対し、本実施例Aでは、 $10^3$ 時間に至るまで0.01以下の低い値を維持しており、 $10^4$ 時間後においてようやく0.01に上昇する程度であり、はるかに損失が低減されていることは明らかである。

なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、例えば、本発明に使用する皮膜形成性金属箔としてはアルミニウムの他にタンタルなどを使用することが可能であり、また、酸化剤としては、塩化第二鉄の他に、例えば過マンガ酸カリウム、重クロム酸カリウム、無水クロム酸、塩化第二銅、フェロシアン化カリウムなどの物質の使用が考えられる。さらに、陰極としては、アルミニウムの他にタンタル、金、ニッケルなどを使用する構成が考えられる。一方、誘電体酸化皮膜2上にポリピロール膜3を形成した後、さらにTCNQ或いはTCNQ誘導体とテトラシアフルバレンより成る錯体のラングミュアプロジェクト膜(LB膜)を形成し、陰極とすれば、低温、低エネルギーにて陰極を形成でき、ポリピロール膜を傷付ける問題もない。

#### [発明の効果]

以上説明したように、本発明においては、陽極酸化皮膜上に酸化剤を含むポリマー溶液を予め塗布しておき、ここにピロール蒸気を接触させてボ

リビロール膜を形成するという簡単な構成の改良により、簡略な工程にて製造でき、信頼性に優れ、安定した高い特性を有するような、固体電解コンデンサを提供できる。

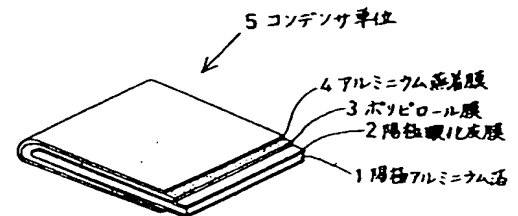
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による固体電解コンデンサの一実施例を示す斜視図、第2図は第1図の実施例と従来のコンデンサとにおける $\tan \delta$ の経時的推移を比較して示すグラフ、第3図は第1図の実施例と従来のコンデンサとにおける漏れ電流の経時的推移を比較して示すグラフである。

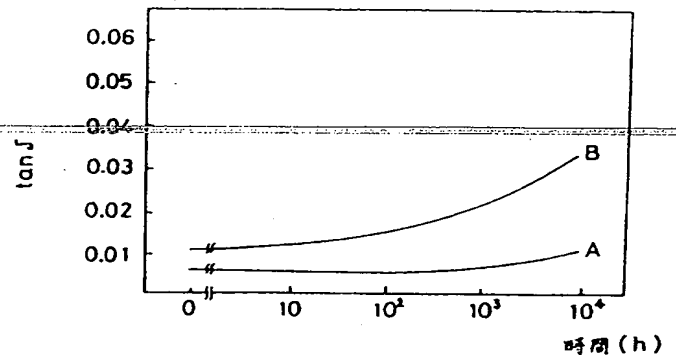
1…陽極アルミニウム箔、2…陽極酸化皮膜、3…ポリビロール膜、4…アルミニウム蒸着膜、5…コンデンサ単位。

特許出願人

マルコン電子株式会社



第 1 図



第 2 図

手 続 補 正 書 (自 発)

平成 1 年 1 月 1 9 日

特許庁長官 古田文毅 殿

適

#### 1. 事件の表示

昭和 6 2 年特許願第 2 7 6 6 9 5 号

#### 2. 発明の名称

固体電解コンデンサ

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山形県長井市幸町 1 番 1 号

電話 長井 (0238) 84-2131 (大代表)

郵便番号 9 9 3

名称 マルコン電子株式会社

代表者 倉持 正次郎

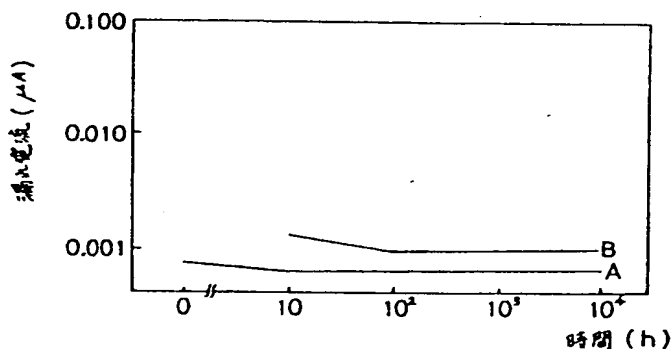


#### 4. 補正命令の日付

自発

#### 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



第 3 図

6. 補正の内容

(1) 明細書1ページ17行目

「を形成して成る固定電解コンデンサ……」

とあるを

「を形成して成る固体電解コンデンサ……」

と補正する。

以 上

Abstract (Basic) : JP 62094914

Capacitor mfr. comprises (a) laminating a valve-functioning metal foil on one or both sides of an insulating material, (b) forming an anodic oxide film on the metal laminate foil, (c) coating a TCNQ complex on the anodic oxide film by vacuum evapn. plating to form an organic semiconductor film, (d) coating a metal on the organic semiconductor film by sputtering to form a cathode film to obtain a basic element and (e) coiling the basic element and providing electrode lead parts on both ends of the coiled element.

The insulating material is made of a plastic sheet. The TCNQ complex includes 2,2'-bipyridinium (TCNQ)2, 4-hydroxy-N-benzylanilinium (TCNQ)2, etc. etc.

USE/ADVANTAGE- the capacitor has no spacer but has a TCNQ complex-contg. Organic semiconductor film. Temp. stability is improved. @ (8pp Dwg.No.0/4)@  
Darwent Class: E14; L03; V01; E13; R42;



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**